

## REFINEMENT STRUKTUR KRISTAL SUPERKONDUKTOR BSCCO-2212 DENGAN SUBSTITUSI Pb

Dwi Teguh Rahardjo<sup>1)</sup>

1)Pendidikan Fisika, PMIPA, FKIP, UNS

Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta e-mail: [teguhra@yahoo.com](mailto:teguhra@yahoo.com)

### ABSTRAK

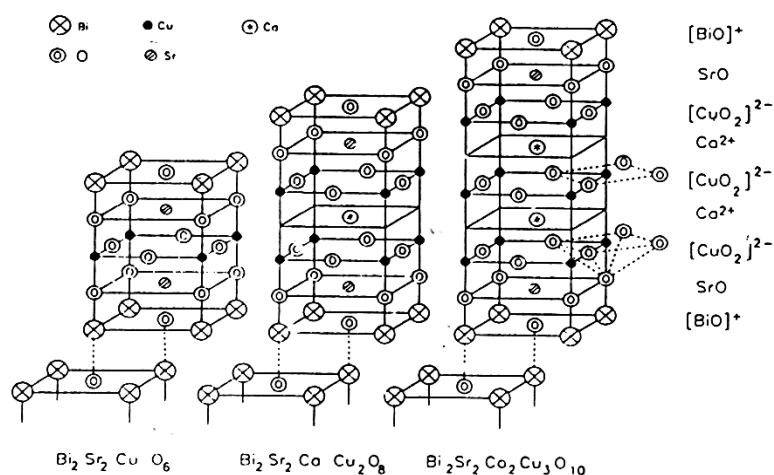
Analisis refinement struktur kristal telah dilakukan pada data XRD superkonduktor BSCCO-2212 yang disubstitusi Pb. Superkonduktor fase BSCCO-2212 disintering pada suhu 820°C dan dikalsinasi pada suhu 800°C. Waktu sintering sampel divariasi pada 0, 12, 24, 36, dan 48 jam. Pembentukan bahan superkonduktor BSCCO-2212 dimulai dari komposisi awal stoikiometri melalui metode reaksi padatan. Analisis refinement data XRD dilakukan melalui analisis Rietveld dengan metode Least Square yang data model awal dicocokkan dengan data dari XRD. Hasil analisis profil XRD oleh software Celref menunjukkan bahwa terdapat kecenderungan peningkatan fraksi volume BSCCO-2212 dan impuritas bersamaan dengan waktu sintering yang lebih lama. Hasil analisis refinement pada faktor reliabilitas melalui software Fullprof menunjukkan ada kecenderungan penurunan faktor reliabilitas profil. Residu profil terendah adalah  $R_p = 23\%$ ,  $R_{wp} = 20,3\%$ , dan  $\chi^2 = 23,5\%$  tanpa refinement isotropik suhu. Dari analisis refinement struktur kristal juga menunjukkan bahwa struktur kristal BSCCO-2212 adalah orthorombik dengan grup ruang Fmmm.

Kata Kunci : Refinement, Rietveld method, Least Square, BSCCO-2212

### PENDAHULUAN

Sebuah kristal terdiri dari atom-atom yang tersusun dalam suatu pola yang berulang secara periodik dalam tiga dimensi dalam bentuk yang khas. Sistem superkonduktor T<sub>c</sub> tinggi pada umumnya merupakan senyawa multi komponen yang memiliki sejumlah fase struktur yang berbeda dan memiliki struktur kristal

yang rumit. Sistem BSCCO-2212 juga merupakan senyawa multi komponen superkonduktor oksida keramik yang mempunyai struktur berlapis-lapis dengan ciri khas sisipan lapisan CuO<sub>2</sub> yang menyebabkan sistem tersebut mempunyai kecenderungan bersifat metalik pada suhu kamar.



Gambar 1. Struktur Superkonduktor Sistem Bi (BSCCO)

Superkonduktor sistem Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) dikenal terdapat tiga fase superkonduktor masing-masing berkaitan dengan komposisi yang dinyatakan dengan rumus  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  dengan n

= 1,2,3. Ketiga fase tersebut adalah fase 2201 dengan T<sub>c</sub> = 10 K, fase 2212 dengan T<sub>c</sub> = 80 K dan fase 2223 dengan T<sub>c</sub> = 110 K, masing-masing memiliki struktur kristal yang ditunjukkan dalam gambar 1.

Substitusi unsur Pb (Timbal) dimaksudkan untuk membuat bahan superkonduktor BSCCO lebih stabil terhadap lingkungan. Substitusi Pb juga dapat menurunkan suhu kalsinasi dan sintering bahan superkonduktor. Sifat fisik superkonduktor yang berlapis-lapis dapat menyebabkan bahan superkonduktor sistem BSCCO mudah patah dan sangat rapuh, karenanya sulit untuk diterapkan pada pembuatan kabel aliran listrik. Suhu transisi atau suhu kritis bahan superkonduktor dan sifat fisisnya berkaitan erat dengan struktur kristal bahan yang bersangkutan.

Analisis pola difraksi XRD dapat mengungkap struktur kristal suatu bahan superkonduktor dan menghasilkan informasi rinci mengenai: jumlah fase dan kristalinitas fase dalam sampel, ukuran (parameter kisi) dan bentuk sel satuan kristal masing-masing fase, grup ruang (simetri penyusunan atom-atom), serta posisi atom-atom dalam sel satuan. Analisis pola difraksi XRD dapat menggunakan analisis Rietveld pada refinement struktur kristal dengan metode *least square* (McCusker, dkk :1999). Analisis pola difraksi XRD dapat

menghasilkan informasi rinci mengenai: jumlah fase dan kristalinitas fase dalam sampel, ukuran (parameter kisi) dan bentuk sel satuan kristal masing-masing fase, grup ruang (simetri penyusunan atom-atom), serta posisi atom-atom dalam sel satuan. Untuk maksud tersebut dapat digunakan analisis Rietveld dengan bantuan program Celref dan Fullprof.

Data awal dari hasil pengukuran XRD yang bisa dilihat secara langsung yaitu sudut  $2\theta$ , intensitas, dan *background*. Dengan bantuan program Celref, data awal tersebut dapat memberikan informasi parameter kisi, grup ruang, dan hkl puncak-puncak intensitas data awal. Untuk penghalusan/ penyempurnaan parameter kisi tersebut, digunakan program *refinement* Fullprof yang juga akan mengekstraksi data XRD dan memberikan informasi lebih lanjut tentang jumlah fase yang ada di sampel, grup ruang, parameter kisi, posisi atom-atom dalam sel satuan, termal isotropik, okupansi, dan bentuk puncak.

Intensitas terdifraksi oleh specimen serbuk fase tunggal dalam difraktometer dinyatakan sebagai berikut,

$$I_{\phi,h} = |F|^2 . m.B.A.T.P.Lp \quad (1)$$

dimana  $I_p$  = intensitas terintegrasi, B = faktor temperatur, F = faktor struktur, m = multiplisitas, A = fungsi asimetri, T = faktor tranmisi, P = preferred orientasi, dan  $Lp$  = faktor Lorentz-polarisasi.

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_h I_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + y_{bi} \quad (2)$$

dengan

$$T_i = T_{init} + (i-1)step \quad (3)$$

dimana  $S_{\phi}$  = faktor skala fase  $\phi$ , dan  $\Omega$  = fungsi profil refleksi.

a. Fungsi profil (bentuk puncak)

Ada beberapa model bentuk puncak yaitu diantaranya

$$\text{Gaussian} \quad \Omega_0(x) = a_G e^{(-b_G x^2)} \quad (4)$$

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$$

$H$  = FWHM, dan  $x = (T - T_h)$

$$\text{Lorentzian} \quad \Omega_1(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad (5)$$

Sedangkan profil dapat dimodelkan dengan menggunakan intensitas kalkulasi ( $y_{ci}$ ) yang merupakan intensitas refleksi Bragg ditambah intensitas background yaitu

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad b_L = \frac{4}{H^2}$$

$$\text{Pseudo-Voigt } \Omega_3(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x) \quad (6)$$

b. *Preferred Orientation*

Fungsi eksponensial

$$P_h = G_2 + (1-G_2)e^{(G_1\alpha_h^2)} \quad (7)$$

Fungsi Modified March

$$P_h = G_2 + (1-G_2) \left( (G_1 \cos \alpha_h)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_h}{G_1} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (8)$$

c. Faktor Lorentz-Polarisasi

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (9)$$

d. Faktor temperatur

$$B = e^{-2T \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \quad \text{dengan} \quad T = 8\pi^2 \langle U \rangle^2 \quad (10)$$

e. Faktor Struktur

$$F_{hkl} = \sum_n N_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (11)$$

dengan  $N_n$  = faktor okupansi

Untuk optimasi model struktur yang dibuat terhadap data observasi di mana input model struktur awal dibentuk

model struktur kalkulasi, diperlukan refinemet dengan metode least square.

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (12)$$

Model dianggap optimum jika jumlah kuadrat selisih antara pola observasi dan pola kalkulasi adalah minimum. Di mana  $y_{io}$  adalah intensitas step observasi,  $y_{ic}$  adalah intensitas step kalkulasi dan  $w_i$  adalah bobot statistik

yang ditandakan ke masing-masing observasi. Faktor-faktor reabilitas digunakan untuk ukuran tahap kesuksesan atau kegagalan dari suatu proses refinement.

$$R_p = \frac{\sum |y_o - y_c|}{\sum y_o} \quad (13)$$

$R_p$  yaitu reliabilitas profile

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum w (y_o - y_c)^2}{\sum w y_o^2} \right]^{1/2} \quad (14)$$

$R_{WP}$  yaitu reliabilitas bobot profile

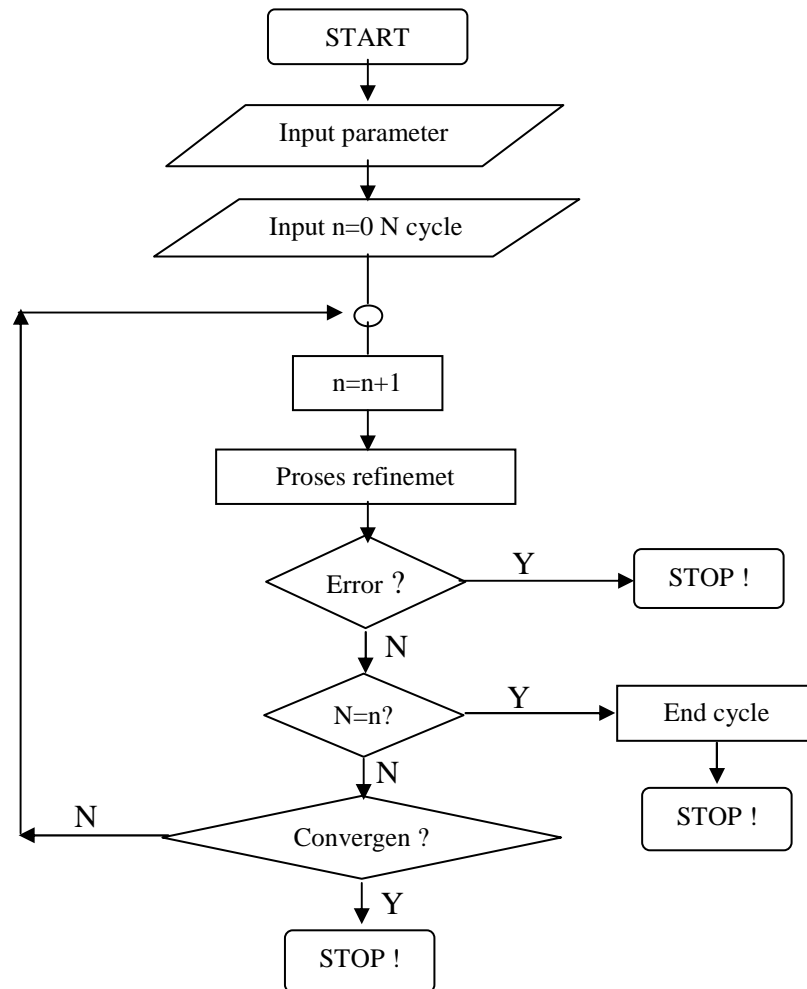
$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum w y_o^2} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$R_{exp}$  yaitu reliabilitas ekspektasi

## METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium program P.Fisika Jurusan PMIPA FKIP UNS pada bulan Juni– Juli 2010. Penelitian ini menggunakan metode eksperimen, dimana untuk analisis struktur kristal BSCCO-2212 digunakan *refinement* data XRD dengan waktu sintering yang berbeda. Analisis

*refinement* struktur kristal digunakan metode *refinement* Rietveld dengan bantuan software Fullprof dan Celref. Pada analisis *refinement*, data model awal akan dicocokkan dengan data dari XRD, di mana semakin cocok data tersebut, maka semakin kecil residu profil hasil *refinement*.



Gambar 2. Diagram Alur Proses Analisis Refinement Software Fullprof

Tabel 1. Sampel Diberi Perlakuan Lama Waktu Sintering yang Berbeda-beda

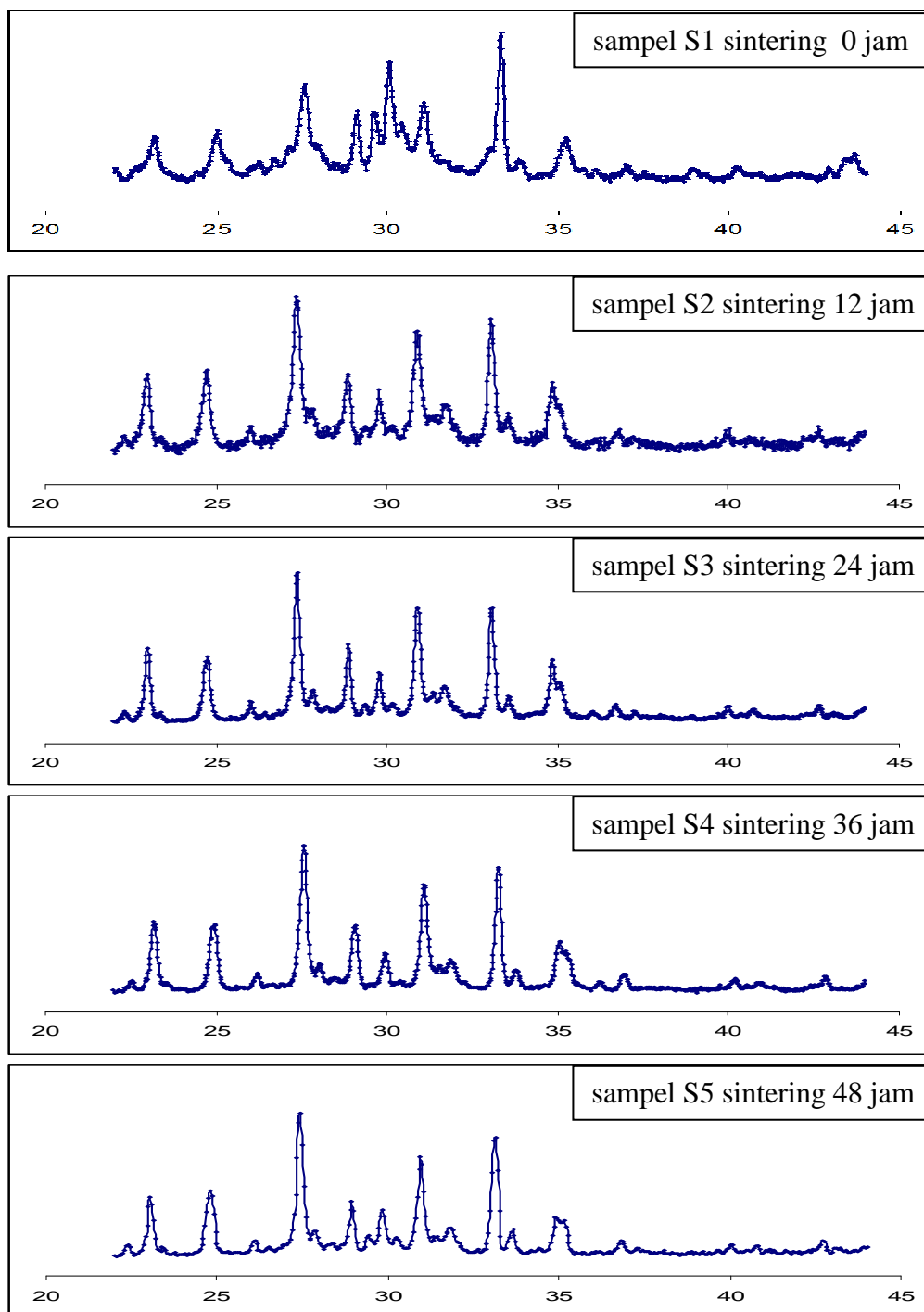
Sampel	Molaritas senyawa awal	Suhu sintering	Waktu sintering
S1	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7,8}$	$820^0\text{C}$	0 jam
S2	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7,8}$	$820^0\text{C}$	12 jam
S3	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7,8}$	$820^0\text{C}$	24 jam
S4	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7,8}$	$820^0\text{C}$	36 jam
S5	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{7,8}$	$820^0\text{C}$	48 jam

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Data pola Difraksi Sinar-X (XRD)

Pengukuran pola difraksi sinar-X pada tiap-tiap sampel Bi-2212 digunakan difraktometer Shimadzu type 6000XRD

dengan spesifikasi sinar-X  $K\alpha$  dari Cu, tegangan 40 kV, arus 30mA, divergensi slit  $1^\circ$ , receiving slit  $0,3^\circ$ , scattering slit  $1^\circ$  serta tipe scan continuous.



Gambar 3. Pola difraksi sinar – X hasil scanning difraktometer

## Analisis Data

Tabel 2. Fraksi volum Bi-2212 dan Impuritas

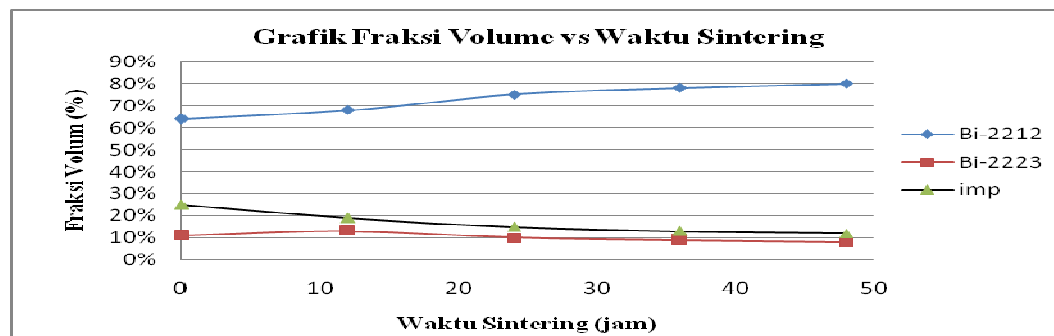
	Waktu sintering (jam)	Bi-2212(%)	Bi-2223(%)	Impuritas (%)
Sample S1	0	64	11	25
Sample S2	12	68	13	19
Sample S3	24	75	10	15
Sample S4	36	78	9	13
Sample S5	48	80	8	12

Tabel 3. Parameter Kisi Sampel dari Hasil Refinement Struktur Kristal

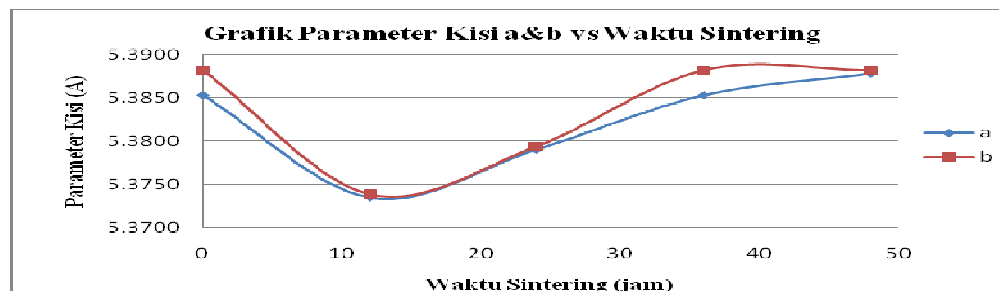
	Waktu sintering (jam)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Sample S1	0	5,385330	5,388237	30,758562
Sample S2	12	5,373465	5,373823	30,635239
Sample S3	24	5,379032	5,379391	30,653206
Sample S4	36	5,385330	5,388237	30,709913
Sample S5	48	5,387876	5,388237	30,711378

Tabel 4. Reliabilitas Sampel dari Hasil Refinement Struktur Kristal

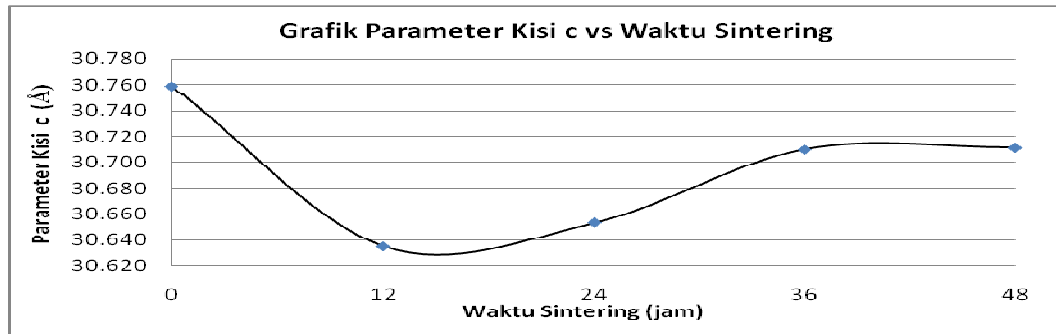
	Waktu sintering (jam)	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	$\chi^2$
Sample S1	0	42,9	37,6	10,2	13,6
Sample S2	12	36,7	31,4	16,2	3,77
Sample S3	24	36,3	30,7	8,83	12,1
Sample S4	36	28,9	25,7	7,20	12,0
Sample S5	48	23,0	20,3	6,66	9,33



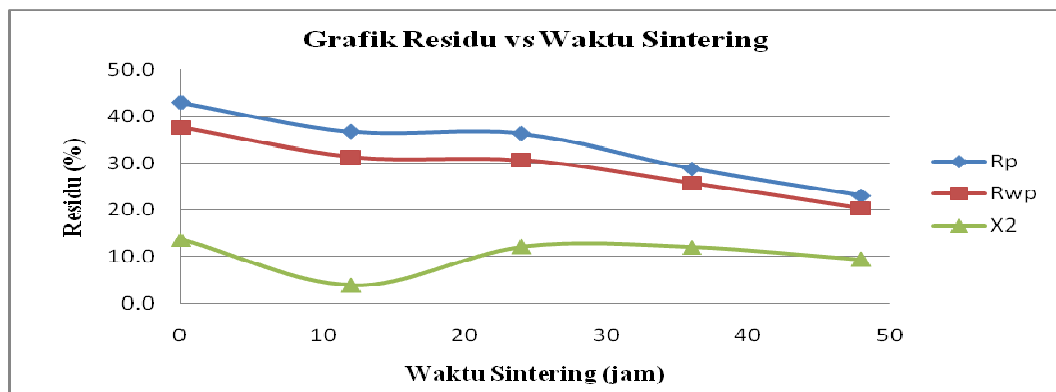
Gambar 4. Grafik Fraksi Volum terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 5. Grafik Parameter Kisi a & b terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 6. Grafik Parameter Kisi c terhadap Lama Waktu Sintering



Gambar 7. Grafik Residu terhadap Lama Waktu Sintering

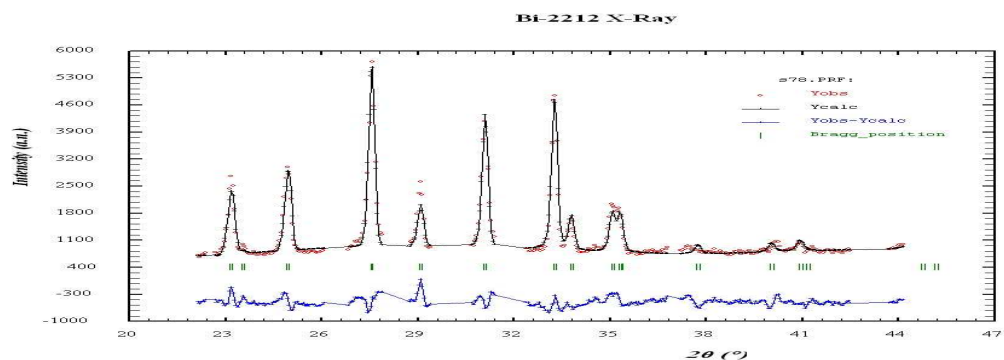
#### Posisi atom-atom struktur kristal hasil refinement Bi – 2212 Sampel S5

Grup Ruang : F m m m

struktur kristal : Orthorombik

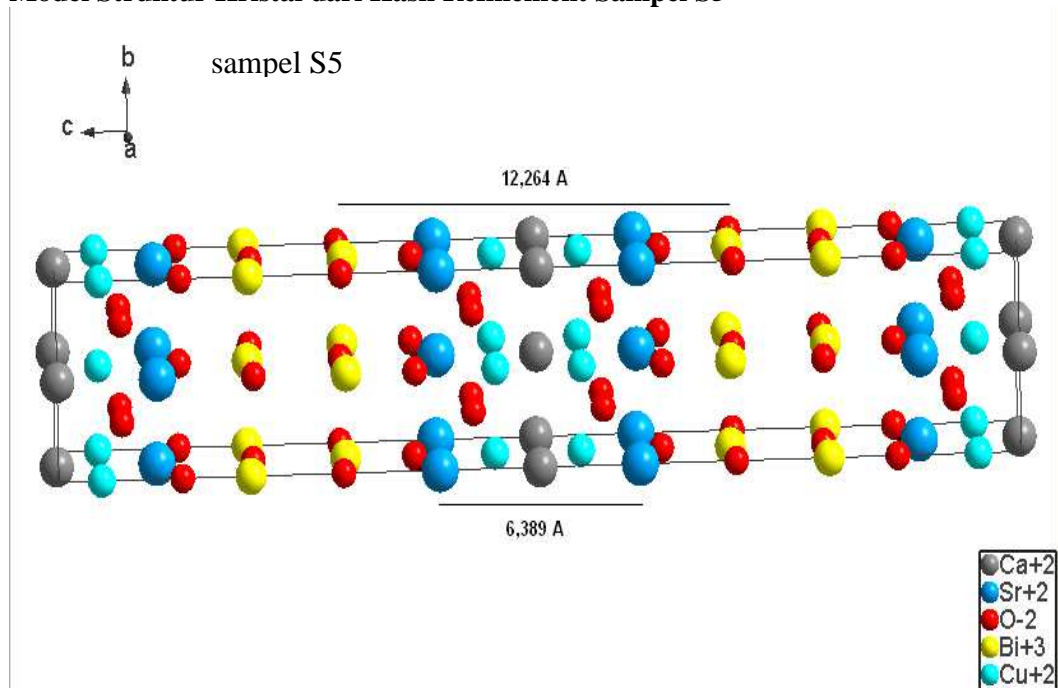
Atom	Wyc	x	y	z	Biso	Occ
Ca	4b	0.00000	0.00000	0.50000	0.00000	0.31971
Sr	8i	0.00000	0.00000	0.39598	0.00000	0.22202
O3	8i	0.00000	0.00000	0.29610	0.00000	0.44139
Bi	8i	0.00000	0.00000	0.19967	0.00000	0.31066
O2	8i	0.00000	0.00000	0.12850	0.00000	0.00977
Cu	8i	0.00000	0.00000	0.04475	0.00000	0.32141
O1	16j	0.25000	0.25000	0.04747	0.00000	1.13647

#### Profil XRD dari Hasil Refinement Sampel S5



Gambar 8. Hasil refinement sampel S5

### Model Struktur Kristal dari Hasil Refinement Sampel S5



Gambar 9. Model Struktur Kristal dari Hasil Refinement Sampel S5

### Pembahasan

Pada pembentukan superkonduktor BSCCO-2212 umumnya terdapat fraksi impuritas sebagai hasil reaksi padatan yang tidak terbentuk secara merata dan sempurna, kecuali pembentukan kristal tunggal BSCCO-2212 yang dapat murni tanpa impuritas. Hasil perhitungan fraksi volume pada sampel BSCCO-2212 (Gambar.4) menunjukkan peningkatan fraksi volume BSCCO-2212 bersamaan bertambahnya lama waktu sintering. Sedangkan fraksi volume impuritas mengalami penurunan bersamaan bertambahnya lama waktu sintering. Nilai parameter kisi a, b, dan c (Gambar.5 & 6) sempat mengalami pengurangan nilai terendah pada lama waktu sintering 12 jam dan mendekati stabil pada lama waktu sintering 48 jam. Hasil analisis refinement menggunakan program Fullprof menunjukkan Residu Profil dan Residu Berat Profil mengalami penurunan terhadap lama waktu sintering (Gambar.7) yang artinya semakin banyak kesesuaian antara bentuk kurva data XRD dengan kurva hasil kalkulasi lewat refinement. Sedangkan Residu Chi Square

sempat mengalami penurunan pada lama waktu sintering 12 jam. Jarak antar resevoir muatan pada sampel BSCCO-2212 memiliki nilai terendah pada lama waktu sintering 12 jam dan bernilai tetap pada 48 jam. Jarak antar atom Bi struktur kristal BSCCO-2212 memiliki nilai tertinggi pada lama waktu sintering 12 jam dan bernilai tetap pada 48 jam.

Sampel superkonduktor BSCCO-2212 mempunyai struktur kristal orthorombik yang dapat diketahui dari kesesuaian data eksperimen dan data hasil kalkulasi dengan grup ruang Fmmm pada file pcr Fullprof. Di samping itu, semakin lama waktu sintering pada bahan superkonduktor BSCCO-2212 semakin banyak fraksi volume BSCCO-2212 yang terbentuk sehingga meningkatkan kesesuaian antara profil data XRD hasil eksperimen dengan profil kalkulasi hasil refinement yang ditunjukkan dengan semakin berkurangnya nilai residu  $R_p$  dan  $R_{wp}$ .



## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

Dari data XRD dan hasil analisis refinement yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Bahan superkonduktor BSCCO-2212 mempunyai struktur kristal orthorombik yang dapat diketahui dari kesesuaian data eksperimen dan data hasil kalkulasi dengan grup ruang Fmmm pada file pcr Fullprof.
2. Semakin lama waktu sintering pada bahan superkonduktor BSCCO-2212 semakin besar faksi volume BSCCO-2212 dan dapat meningkatkan kesesuaian antara profil data XRD dengan profil hasil kalkulasi yang ditunjukkan dengan semakin berkurangnya nilai residu  $R_p$  serta  $R_{wp}$  dengan nilai terendah 23% serta 20,3%

### Saran

Studi lebih lanjut diperlukan untuk mengetahui struktur suatu kristal secara detail dengan meninjau parameter micro-strain, ikatan antar atom dan beberapa faktor yang berperan dalam struktur.

## DAFTAR PUSTAKA

- Cullity, B.D., 1978 : "Element of X-Ray Diffraction", 2<sup>nd</sup> Edition. London, Addison-Wesley,.
- Cyrot, M. & Pavuna, D.: "Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials", London, World Scientific.
- Hahn, T. 1983 : "International Tables for Crystallography, volume A", London, D. Reidel Publishing.
- Huashan Liu, Libin Liu, Hao Yu, Yuelan Zhang, Zhanpeng Jin., 1999 : "Optimization of the composition for synthesizing the high-Tc phase in Bi(Pb)SrCaCuO system", Journal of Materials Science 34, p. 4329-4332.
- Kisi, E.H., 1994, "Rietveld Analysis of Powder Diffraction Patterns",

Journal of Materials Forum 18, p.135-153.

- McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.e., Louër, D., Scardi, P. 1999 : "Rietveld refinement guidelines", Journal of Applied Crystallography 32. pp 36-50.
- Ming Xu, Polonka, J., Goldman, A.I, Finnemore, D.K., 1993 : "Investigations of Crystalline Phase in the Melting of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ", Applied Superconductivity Vol I No.I/2, pp 53-60 , London, Pergamon Press Ltd.
- Rodriguez, J., Carvajal, 1997 : "Introduction to the Program Fullprof", manual book, London, Saclay.
- Stout, G.H., Jensen, L.H., 1968 : "X-Ray Structure Determination", a practical guide, London, The Macmillan Company.
- Strobel, P., Toledano, J.C., Morin, D., Schneck, J., Vaquier, G., Monnereau, O., Primot, J., dan Fournier, T., 1992 : " Phase Diagram of the system  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$  between 825<sup>0</sup>C and 1100<sup>0</sup>C", Physica C, 201 27 – 42.